

⑬日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭52—83686

⑤Int. Cl. ²	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和52年(1977)7月12日
C 07 D 471/04		16 E 61	6736—44	発明の数	2
A 01 N 9/22		16 E 611	7252—44	審査請求	未請求
C 07 D 487/04 //		30 F 371.222	7435—49		
(C 07 D 471/04		30 F 932	7115—49		
C 07 D 221/00		30 F 91	6667—49		(全 12 頁)
C 07 D 235/00)					
(C 07 D 487/04					
C 07 D 209/00					
C 07 D 235/00)					

⑭ヒダントイン又はチオヒダントインの誘導体
及び農園芸用殺菌剤

⑯発明者 若林攻
川崎市多摩区生田2593番地の2

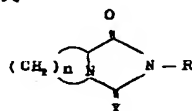
⑰特 願 昭51—224
⑱出 願 昭51(1976)1月1日
(特許法第30条第1項適用 昭和50年10月7
日第5回アジア太平洋地域雑草研究会にお
いて発表)

⑲出 願 人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5
番2号
⑳代 理 人 弁理士 長谷川一 外1名
最終頁に続く

明 細 書
1 発明の名称
ヒダントイン又はチオヒダントインの誘導体及び農園芸用殺菌剤

2 特許請求の範囲

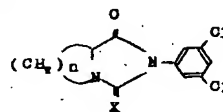
(1) 一般式



(式中、XはOまたはSを示し、Rは●少くとも1個のニトロ、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシル、トリフルオロメチル、クロルベンジルオキシで置換されていてもよいフェニル基；●●●ル基を示し、nは3又は4を示す。但しXがSでnが4のときはRがモノクロルフエニル基、p-トリル基であることはない。)

で表わされる1,5-アルキレン-ヒダントインまたは1,5-アルキレン-2-チオヒダントイン誘導体

(2) 一般式

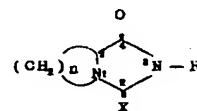


(式中、XはOまたはSを示し、nは3または4を示す。)

で示されるヒダントインまたはチオヒダントイン誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤

3 発明の詳細な説明

本発明は、一般式



(式中、XはOまたはSを示し、Rは●少くとも1個のニトロ、ハロゲン、低級アルキル、低級アルコキシル、トリフルオロメチル、クロルベンジルオキシで置換されてもよいフェニル基

ナフチル基を示し、nは3又は4を示す。但しXがSでRが4のときはRがO-, m-, p-クロロフェニル基、p-トリル基であることはない。）

で表わされる1,5-アルキレン-ヒダントインまたは1,5-アルキレン-イソチオヒダントイン誘導体に関するものである。

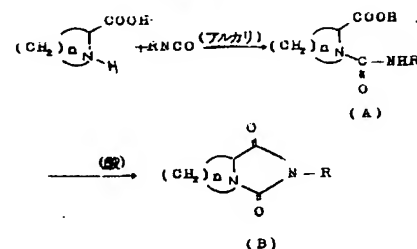
本発明者らは、3-置換ヒダントインの殺草活性について検討を加えて来たが、今回上式の如くヒダントイン構造の1位と5位にアルキレン基を有する新規化合物が除草効果、殺菌効果の一層すぐれた、かつ化合物の植物へのなじみ易さの強化(言葉をかえれば、リポフィリック/ハイドロフィリックの適度のバランス)、施用後の無毒化傾向の増大など好ましい性質を有することを知った。

また上記化合物の構造で主要な部分はプロリン及びピペコリン酸である。そしてプロリン、特にL-プロリンは人にとって必須アミノ酸であり、自然界に多く存在するものである。またL-

特昭昭52-83686(2)
-ピペコリン酸もリジン代謝物であることが知られており、更にはリンゴ、インゲンマメその他の植物にその存在が知られているものである。したがって、本発明化合物は環境条件下での問題を解決する可能性が大きい。本発明はかかる知見にもとづいて完成されたものである。

本発明のヒダントイン誘導体は、例えばプロリンまたはピペコリン酸とイソシアネートまたはイソチオシアネートを常法により反応せしめることによつて得られる。これを反応式で示せば次の如くである。

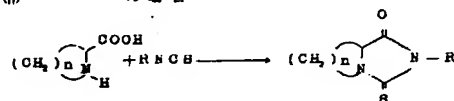
(i) X = O の場合



(式中Rは上記したのと同じ意味を有する。)

プロリンまたはピペコリン酸の塩酸を水-有機溶媒(ベンゼン、クロロベンゼン、エーテル、DMFなど)系に懸濁もしくは溶解せしめ、イソシアネートを反応せしめ、ヒダントイン酸(A)を得る。次いでこの化合物(A)は酸(塩酸、硫酸など)の存在下加熱(80-150℃)することにより脱水環化せしめる。生成したヒダントインは再結晶、クロマトグラフィー、蒸留などの方法によつて精製される。

(ii) X = S の場合



プロリンまたはピペコリン酸とイソチオシアネートを適当な溶媒(メタノール、エタノール、イソプロピルエーテル、THF、DMF、ベンゼン、トルエンなど)中で加熱反応せしめれば酸を加えることによつて高収率で得られる。精製はX = Oの場合と

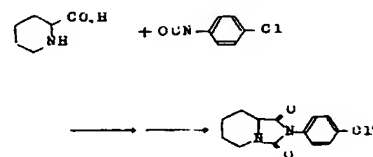
同じである。

(式中、Rは上記したと同じ意味をもつ)

なおプロリンは、その合成法についていろいろ提案されており、更に発酵法による製法なども良く知られている。またピペコリン酸は、ピコリン酸の水素添加反応で容易に得られるものである。

以下に、本発明化合物の製造の具体例を参考例として挙げる。

参考例1



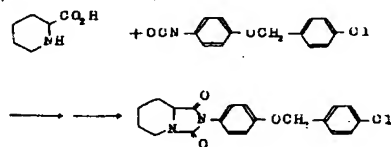
ピペコリン酸 1.94 g (0.015 モル)、水酸化ナトリウム 0.6 g (0.015 モル)、水 25 ml の溶液に、攪拌しつつクロロベンゼン 20 ml を溶

かしたp-クロルフェニルイソシアネート2.30g (0.015モル)を加えた。4時間後、反応液を20mlのエーテルで2度抽出した後、水層に炭塩酸を加えて酸性とすると無色の固体が析出した。この懸濁液を攪拌しつつ1時間加熱回流後、室温まで冷却した。析出物をろ取し、水洗した後、イソプロパノールより再結晶して上記の3-[(p-クロルフェニル)-1,5-テトラメチレンヒダントイン]3.22g (収率81.1%)を得た。融点157~8°C。

元素分析値 ($C_{13}H_{13}O_3N_2Cl$ として)

	C	H	N	Cl
計算値	58.98	4.95	10.58	13.40
実測値	59.11	4.96	10.42	13.46

参考例2

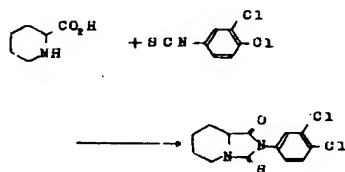


プロリン1.13g (0.01モル)、エタノール/5%の混合物に、p-ブロムフェニルイソシアネート2.14g (0.01モル)を加えた後、1時間湯浴上で加熱回流した。放冷後、析出した結晶をろ取し、これを酢酸エチル-エタノールより再結晶して上記の3-[(p-ブロムフェニル)-1,5-トリメチレン-2-チオヒダントイン]2.60g (収率83.6%)を得た。融点159.5~161°C。

元素分析値 ($C_{12}H_{11}ON_2SCl$ として)

	C	H	N	S	Br
計算値	46.31	3.56	9.00	10.30	25.68
実測値	46.08	3.29	8.78	10.29	25.59

参考例4



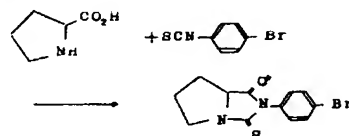
特開昭52-83686(3)

ビベコリン酸1.29g (0.01モル)、水酸化ナトリウム0.4g (0.01モル)、水20mlの溶液に、p-クロルベンジルオキシフェニルイソシアネート2.60g (0.01モル)をDMF/10%に溶解せしめたものを攪拌しつつ加えた。4時間後、反応液に炭塩酸を加えて酸性とした後、これを2時間攪拌しつつ加熱回流し、放冷後析出物をろ取し、水洗したのち、DMF-エタノールより再結晶して上記の3-[(p-クロルベンジルオキシフェニル)-1,5-テトラメチレンヒダントイン]2.93g (収率79.0%)を得た。融点152~3°C。

元素分析値 ($C_{20}H_{19}O_3N_2Cl$ として)

	C	H	N	Cl
計算値	64.78	5.17	7.56	9.56
実測値	64.72	5.01	7.43	9.55

参考例3



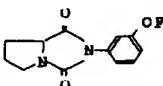
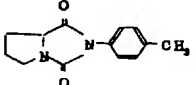
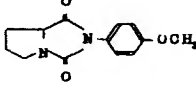
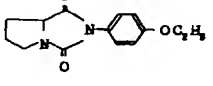
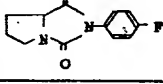
ビベコリン酸1.29g (0.01モル)、エタノール/5%の混合物に、3,4-ジクロルフェニルイソシアネート2.04g (0.01モル)を加えた後、湯浴上にて20分間加熱回流した。放冷後、析出せる結晶をろ取し、DMF-エタノールより再結晶して上記の3-[(3,4-ジクロルフェニル)-1,5-テトラメチレン-2-チオヒダントイン]2.78g (収率88.3%)を得た。融点219~222°C。

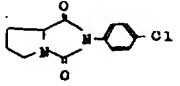
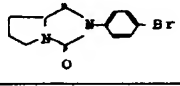
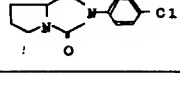
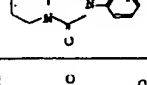
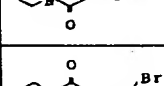
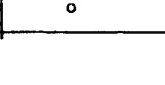
元素分析値 ($C_{15}H_{12}ON_2SCl_2$ として)

	C	H	N	S	Cl
計算値	49.53	3.84	8.89	10.17	22.50
実測値	49.19	3.76	8.78	10.06	22.76

次に本発明に係るヒダントイン化合物の具体例を第1表に示す。

表中、元素分析値は上記に計算値、下段に実測値を示す。

化合物 No.	構 造 式	融 点 (°C)	元 素 分 析 値 (%)			
			C	H	N	X
1		133-6	54.93 55.07	3.90 3.88	9.86 9.71	
2		158-60	67.81 67.58	6.13 5.96	12.17 12.11	
3		124-5	63.40 63.61	5.73 5.77	11.38 11.35	
4		121-2	64.60 64.51	6.20 6.18	10.76 10.70	
5		142.5-4.5	61.53 61.61	4.73 4.88	11.96 11.69	

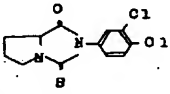
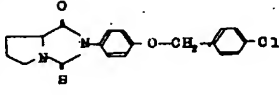
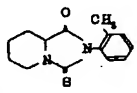
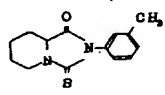
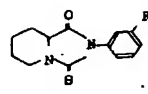
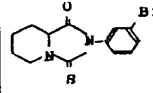
6		138.5-9.5	57.49 57.41	4.42 4.39	11.18 11.09	X=Cl 14.14 14.28
7		174-6	48.83 48.61	3.76 3.70	9.49 9.36	X=Br 27.08 27.14
8		143-3	50.55 50.51	3.54 3.50	9.83 9.60	X=Cl 24.87 24.61
9		117-8.5	62.89 62.75	5.28 5.26	11.29 11.35	
10		132-3	58.98 58.90	4.95 4.86	10.58 10.32	X=Cl 13.40 13.51
11		138-9	50.50 50.54	4.24 4.02	9.06 9.13	X=Br 25.85 25.79

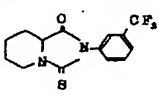
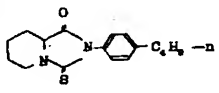
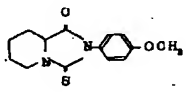
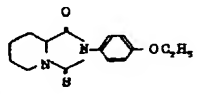
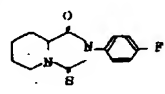
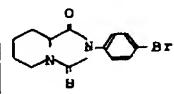
12		126-7	68.83	6.60	11.47	
			68.91	6.66	11.41	
13		158-9.5	56.37	4.39	9.39	
			56.51	4.44	9.28	
14		164-5	56.72	4.76	15.27	
			56.77	4.82	15.14	
15		184.5-6	68.83	6.60	11.47	
			68.95	6.63	11.38	
16		136.5-8	64.60	6.20	10.76	
			64.59	6.28	10.72	
17		129-31	65.67	6.61	10.21	
			65.53	6.78	10.25	

18		141.5-3	62.89	5.28	11.29	
			63.60	5.38	11.16	
19		157-8	58.98	4.95	10.58	X=Cl
			59.11	4.96	10.42	13.40
						13.46
20		175-7	50.50	4.24	9.06	X=Br
			50.28	4.16	8.87	25.85
						25.99
21		206-7	43.84	3.68	7.87	
			43.99	3.69	7.68	
22		190-1	56.72	4.76	15.27	
			56.68	4.81	15.23	
23		187-90	52.19	4.04	9.37	X=Cl
			51.92	3.88	9.18	23.71
						23.91

24		155-6	49.74 7.02 10.85 49.48 7.11 10.72
25		172-3	40.32 5.42 10.05 X=Cl 12.72 40.29 5.41 10.01 12.81
26		184.5-8	52.02 4.48 8.47 X=Br 24.73 51.89 4.48 8.51 24.91
27		152-3	44.78 5.17 7.56 X=Cl 9.56 44.72 5.01 7.43 9.53
28		169-71	50.55 3.54 9.83 X=Cl 24.87 50.43 3.47 9.95 24.78
29		97-9	52.19 4.04 9.37 X=Cl 23.71 52.28 4.19 9.40 23.88

顺	构造式	(C)	C	H	N	S	X
30		125-7	51.99	3.69	9.33	10.68	
			51.76	3.61	9.25	10.66	
31		212-4.5	43.38	5.73	11.37	13.02	
			43.39	5.71	11.29	13.10	
32		181-3	59.52	5.38	10.68	12.22	
			59.50	5.33	10.75	12.35	
33		164-6.5	54.03	4.16	10.50	12.02	X=Cl
							13.29
			52.89	4.27	10.27	11.96	13.48
34		159.5-41	44.31	3.56	9.00	10.30	X=Br
							23.68
			44.08	3.29	8.78	10.29	23.59
35		168.5-70	51.97	4.00	13.16	11.56	
			52.11	4.04	13.00	11.43	

36		144.5-6	47.85	3.35	9.30	10.65	X=Cl 23.54 23.66
37		187-8	61.20	4.60	7.51	8.60	X=Cl 9.51 9.28
38		151.5-3	64.58	6.19	10.76	12.32	
39		147-8.5	64.66	6.23	10.61	12.33	
40		140	59.07	4.96	10.60	12.13	
41		168.5-70	48.01	4.03	8.61	9.86	X=Br 24.57 24.68

42		172.5-8	53.49	4.17	8.91	10.20	
43		101.5-2	67.51	7.33	9.26	10.60	
44		138-40	60.84	5.84	10.14	11.60	
45		161.5-2.5	62.04	6.25	9.65	11.04	
46		136-7	59.07	4.96	10.60	12.13	
47		180-2	48.01	4.03	8.61	9.86	X=Br 24.57 24.69

48		210-2	41.94 3.52 7.53 8.61 X=I 34.10 41.64 3.28 7.41 8.56 34.36
49		188-91	33.59 4.50 14.43 11.01 53.81 4.72 14.69 10.84
50		219-22	49.53 3.84 8.89 10.17 X=Cl 22.50 49.19 3.76 8.78 10.06 22.76
51		159-61	65.66 6.61 10.21 11.69 65.47 6.55 10.30 11.83
52		193-8	57.04 5.13 9.50 10.88 X=Cl 12.03 57.15 5.28 9.75 10.68 12.15
53		215-6	49.56 4.46 8.26 9.45 X=Br 23.56 49.69 4.60 8.08 9.58 23.38

54		190-1	62.09 4.95 7.24 8.39 X=Cl 9.17 61.98 4.99 7.26 8.31 9.08
55		176-8	48.89 5.44 9.45 10.82 48.91 5.58 9.27 10.88
56		174-6	47.85 3.35 9.30 10.65 X=Cl 23.54 47.71 3.29 9.27 10.72 23.61
57		184-6	49.53 3.84 8.89 10.17 X=Cl 22.50 49.54 3.76 8.72 10.11 22.59

本発明により得られた化合物は以下の試験例に示される様にすぐれた除草効果、殺菌効果を有し、農薬としての用途が期待される。なお、本発明の化合物を農薬として使用する場合は例えば特願昭50-16211号に示す様な担体を用いるとよい。

試験例1 湛水土壤処理試験

1/5000アールのワグネルポットに水田土壌を入れ、表層にノビエおよびキカシグサの種子の混入した土壌を入れ、更に水稲苗(3葉期)を移植して、水深を3cmに保ち、5日後に下記第2表に示す化合物の化合物の粒剤を有効成分量がアール当り10gおよび30gになる様に水面に均一に散布処理した。処理してから3日間、3cm/日の減水深を与え、その後は漏水処理を行わず、薬剤散布25日後にその除草力および水稲苗に対する影響を調査した。その結果を第2表に示す。なお評価の基準は下記の通りである。

除草力の基準

0	無
1	微
2	小
3	中
4	大
5	極大(枯死)

特開昭52-83686(9) 作物に対する影響の基準

0	無	害
1	微	害
2	小	害
3	中	害
4	大	害
5	枯	死

第 2 表

化合物名	乗 量 g/a	除 草 力		稲に対する影響
		ノビエ	キカシグサ	
1	30 10	4 3	5 5	0 0
2	30 10	4 3	5 4	0 0
5	30 10	5 4	5 5	0 0
6	30 10	5 5	5 5	0 0
9	30 10	4 3	5 4	0 0
12	30 10	4 2	4 4	0 0
13	30 10	4 3	5 4	0 0
15	30 10	5 4	5 5	0 0
16	30 10	5 5	5 5	0 0
17	30 10	5 4	5 5	0 0
18	30 10	5 5	5 5	0 0
19	30 10	5 5	5 5	0 0
23	30 10	5 5	5 5	0 0
27	30 10	5 5	5 5	0 0

30	30 10	4 3	5 5	0 0
31	30 10	5 4	5 5	0 0
33	30 10	5 5	5 5	0 0
36	30 10	5 5	5 5	0 0
37	30 10	5 5	5 5	0 0
38	30 10	4 3	5 4	0 0
40	30 10	5 5	5 5	0 0
43	30 10	5 4	5 5	0 0
45	30 10	5 5	5 5	0 0
46	30 10	5 5	5 5	0 0
48	30 10	5 5	5 5	0 0
51	30 10	5 4	5 5	0 0
52	30 10	5 5	5 5	0 0
54	30 10	5 5	5 5	0 0
55	30 10	4 3	5 5	0 0
無処理区	—	0	0	0

試験例2 畑地土壌処理

1/5000アールのワグネルポットに畑地土壌を詰め、この様土深2~3cmにコムギ、ダイズ、トウモロコシを播種し、ついで土壌表層にメヒシバ、ハキダメギク種子を播種した後、下記第3表に示す化合物Aの化合物の水和剤の水による稀釈液を有効成分量がアール当り10gおよび30gとなる様に土壌表面に均一に散布した。処理してから25日後にその除草力をメヒシバおよびハキダメギクについて調査した。また同時にコムギ、ダイズ、トウモロコシについて被害を調査した。評価は試験例1の基準と同じである。その結果を第3表に示す。

第 3 表

化合物 A	濃 度 g/ℓ	除 草 力		作物に対する影響		
		メヒシバ	ハキダメギク	コムギ	ダイズ	トウモロコシ
2	30 10	4 3	5 ●4	0 0	0 0	0 0
3	30 10	5 4	5 5	0 0	0 0	0 0
4	30 10	5 4	5 5	0 0	0 0	0 0
7	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
8	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
10	30 10	4 3	5 ●4	0 0	0 0	0 0
12	30 10	4 2	●4 ●3	0 0	0 0	0 0
16	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
22	30 10	5 4	5 5	0 0	0 0	0 0
25	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
26	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
32	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
34	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0

39	30 10	5 3	5 5	0 0	0 0	0 0
41	30 10	4 3	5 5	0 0	0 0	0 0
44	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
46	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
47	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
50	30 10	5 4	5 5	0 0	0 0	0 0
52	30 10	5 5	5 5	0 0	0 0	0 0
53	30 10	5 4	5 5	0 0	0 0	0 0
無処理区	—	0	0	0	0	0

試験例3 雑草処理

1/5000アールのワグネルポットに畑地土壌を詰め、これにヒエ、メヒシバ、ダイコンを播種し生育管理したものについて下記第4表に示す化合物Aの化合物の乳剤を水で稀釈して有効成分濃度●を0.1gおよび0.3gとした稀釈液をアール当り10ℓの液量となるように小型の加圧

噴霧器で全葉に散布処理した。

処理してから30日後に試験例1の除草力の基準に従って調査した。その結果を第4表に示す。なお散布時の供試植物の生育程度はヒエおよびメヒシバは2~3葉期、ダイコンは第一本葉期であり、この場合のダイコンは広葉雑草の代替植物として使用した。

第 4 表

化合物 A	濃 度 g/ℓ	除 草 力			
		ヒ	エ	メヒシバ	ダイコン
6	0.3 0.1	5 4	5 5	5 5	5 5
8	0.3 0.1	5 4	5 5	5 3	5 3
11	0.3 0.1	5 4	5 5	5 4	5 4
12	0.3 0.1	4 4	5 5	5 4	4 4
14	0.3 0.1	5 4	5 5	5 5	5 4
20	0.3 0.1	5 5	5 5	5 5	5 5
21	0.3 0.1	5 5	5 5	5 5	5 5

23	0.3 0.1	5 4	5 5	5 4
25	0.3 0.1	5 5	5 5	5 5
33	0.3 0.1	5 5	5 5	5 5
35	0.3 0.1	5 4	5 5	5 5
41	0.3 0.1	4 2	4 3	4 3
46	0.3 0.1	5 4	5 5	5 4
49	0.3 0.1	5 4	5 5	5 5
52	0.3 0.1	5 4	5 4	5 ●3
53	0.3 0.1	4 3	5 4	5 3
56	0.3 0.1	5 4	5 5	5 5
無処理区	—	0	0	0

試験例 4

下記第5表に示す●化合物Aの化合物の懸濁液(500ppm)2.5mlを直径9cmの鉢に栽培した本葉展開期のインゲンにターンテーブル上で散布した。風乾後、別途に培養した *Botrytis*

(500ppm)2.0ml/鉢を散布した。風乾後、別途にフスマ培地で7日間培養した *Peridermium* の菌体を水桶の株元に接種し、鉢全体を穴あきのビニール袋で覆い、湿度を保つた状態で25~27℃の恒温室に放置した。20日後に発病度を調査し、次式に従って予防値を算出した。結果を第6表に示す。

$$\text{予防値}(\%) = \frac{(A) - \text{処理区の発病度}}{\text{無処理区の発病度}(A)} \times 100$$

第 6 表

化合物A	濃度(ppm)	予防値 %
29	500	98.1
57	#	73.2
無処理区	—	0

試験例 5

温室内で4~5葉期に栽培した9cm鉢植えの水稲(品種金剛風)に下記化合物の500ppm懸

濁液を直径6mmの寒天ディスクを本葉上に接種し、23℃の恒温室に4日間放置して発病させ、発病度を調査した。下式に従って防除値を算出し、第5表に示した。

$$\text{防除値}(\%) = \frac{(A) - \text{薬剤処理区の発病度}}{\text{無処理区の発病度}(A)} \times 100$$

第 5 表

化合物A	濃度(ppm)	防除値 %
28	500	100
29	#	100
56	#	84.0
57	#	78.0
無処理区	—	0

試験例 5

温室内で5~6葉期に栽培した9cm鉢植えの水稲(品種金剛風)の草丈を20~30cmに切り換え、ターンテーブル上で下記化合物の懸濁液

をターンテーブル上で鉢当たり2.0ml散布した。風乾後、別途に培養した *Uromyces* の菌体を水桶の株元に接種し、鉢全体を穴あきのビニール袋で覆い、湿度を保つた状態で25~27℃の恒温室に放置した。20日後に発病度を調査し、次式に従って予防値を算出した。結果を第7表に示す。

$$\text{予防値}(\%) = \frac{(A) - \text{処理区の病斑数}}{\text{無処理区の病斑数}(A)} \times 100$$

第 7 表

化合物A	濃度(ppm)	予防値 %
28	500	91.8
29	#	85.9
無処理区	—	0

出 願 人 三 菱 化 成 工 業 有 限 公 司
代 理 人 井 上 士 茂 谷 川 一
ほか1名

第 1 頁の続き

特開 昭52-83686(12)

②発明者	松谷邦
	横浜市緑区つつじが丘5番地 6
同	大田博樹
	町田市小川 2 丁目 8 番 2 号
同	直原哲夫
	横浜市港北区下田町638番地の
	1
同	渡辺久雄
	横浜市緑区田奈町23番地の 4